

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-333559

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 05-291117

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1993

(72)Inventor : NIYAMA MASANORI
MURAI KOJI

(30)Priority

Priority number : 05105199 Priority date : 26.03.1993 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance discharge capacity by forming a negative electrode by a composition in which 1-30wt.% of carbon black is contained in a graphitized gas phase developing carbon fiber having a carbon lattice spacing of less than 0.345nm.

CONSTITUTION: A negative electrode is formed by a composition in which 1-30wt.% of carbon black is contained in a graphitized gas phase developing carbon fiber having a carbon lattice spacing d_{002} of less than 0.345nm, preferably, less than 0.338nm. As the carbon black to be used, acetylene black is suitably used, but thermal black and furnace black may be also used. The mixing ratio of carbon black in the gas phase developing carbon fiber is 2-12wt.% when electrolyte mainly consists of LiPF_6 , and 4-20wt.% when it mainly consists of LiClO_4 . A part of the gas phase developing carbon fiber is substituted by carbon black, whereby a discharge capacity value exceeding the theoretical charge capacity of the gas phase developing carbon fiber alone can be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-333559

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-291117	(71)出願人	000226242 日機装株式会社 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号
(22)出願日	平成5年(1993)10月18日	(72)発明者	新山 正徳 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-105199	(72)発明者	村井 剛次 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内
(32)優先日	平5(1993)3月26日	(74)代理人	弁理士 前田 篤男
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 非水リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【目的】 放電容量の大きい非水リチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 炭素格子面間隔d002が0.345nm以下の黒鉛化された気相成長炭素繊維にカーボンブラックを1~30重量%含有させた組成物を使用して負極を形成したことを特徴とする非水リチウムイオン二次電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素格子面間隔 d_{002} が 0.345 nm 以下の黒鉛化された気相成長炭素繊維にカーボンブラックを $1\sim 30$ 重量%含有させた組成物から負極を形成したことを特徴とする非水リチウムイオン二次電池。

【請求項2】カーボンブラックがアセチレンブラックである請求項1記載の非水リチウムイオン二次電池。

【請求項3】カーボンブラックを $2\sim 12$ 重量%含有させ、電解質が主として LiPF_6 からなる請求項1記載の非水リチウムイオン二次電池。

【請求項4】カーボンブラックを $4\sim 20$ 重量%含有させ、電解質が主として LiClO_4 からなる請求項1記載の非水リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水リチウムイオン二次電池の改良に関し、特に従来より容量の大きい高性能の二次電池を提供する。

【0002】

【従来の技術と解決すべき課題】近年は多種類の電子機器の発達に伴い、高性能の二次電池への要求が高まっている。なかでもその高容量の点からリチウム二次電池が注目されていたが、金属リチウムを電極に使用していたために、安全性に問題があるとの認識が高まり、現在は炭素、特に黒鉛を負極に使用し、炭素とリチウムイオンの層間化合物形成能を利用した非水リチウムイオン二次電池の研究が増加しており、一部は実用化の段階に入っている。しかしこの電極も、リチウムと炭素の層間化合物の中のリチウム濃度は金属リチウム中のリチウム濃度と較べてかなり低いために、容量が小さくなるという欠点を有する。炭素〜リチウム層間化合物は中に包含するリチウム量が最も多い第1ステージでも炭素原子とリチウム原子の数の比は6対1であり、その時の電極の理論的に充電可能な電気容量は $372\text{ mA}\cdot\text{Hr/g}$ であり、この理論値の放電容量を持った電池の開発のために多くの努力が払われてきたが、未だにこの目標値は達成されていない。一説によれば上記比率で層間化合物を形成するのは炭素の内の黒鉛結晶部分のみであるから、充電容量は黒鉛化度で補正されるべきであるともされている。本願発明はこの目標値の達成はおろか、それを越えた高容量二次電池を提供する。

【0003】

【課題を解決する手段】本願発明の二次電池は炭素格子面間隔 d_{002} が 0.345 nm 以下、好ましくは 0.338 nm 以下の黒鉛化された気相成長炭素繊維にカーボンブラックを $1\sim 30$ 重量%含有した組成物から負極を形成したことを特徴とする。気相成長炭素繊維は公知である。これは例えばフェロセンとベンゼンと水素の混合ガスを約 1000°C に加熱された炉に注入することにより、浮遊状態で繊維を得る流動法、セラミック基板に

鉄の超微粒子を形成させて水素気流を流した炉に入れ、ベンゼンを注入することにより基板から生えた繊維を得る基板法が知られている。これらの気相繊維炭素繊維は炭素格子面が、繊維軸を中心とした年輪状に配列していることもよく知られている。これらの気相成長炭素繊維は黒鉛化が進んでいればそのまま使用してもよいが、通常は不活性気体中 2000°C 以上で黒鉛化処理して、格子面間隔 d_{002} を 0.345 nm 以下とする。 d_{002} が 0.338 以下の方がさらに電気容量が大きくなる。また繊維を粉碎・切断する時は、黒鉛化前ではなく、黒鉛化後に行った方が本発明の効果が大きくて好ましい。繊維の直径は $1.0\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、長さは $3.0\sim 200.0\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比は $3.0\sim 100.0$ が好ましい。

【0004】本発明で使用するカーボンブラックには特に限定はない。できるだけ電気伝導度が高くて粒子径の小さなものが好ましい。その意味ではアセチレンブラックが適当であるが、サーマルブラック、フアーネスブラック、チャンネルブラックなども使用できる。表面が黒鉛化されたケッチェンブラックなども使用可能である。カーボンブラックのなかには粒子が凝集して鎖状構造（ストラクチャー）をとるものがあるが、良好に使用できる。気相成長炭素繊維中のカーボンブラックの混合比率は $1\sim 30$ 重量%である。すなわち全炭素の $70\sim 99\%$ を気相成長炭素繊維、 $1\sim 30\%$ をカーボンブラックとする。この範囲外でももちろん電極として立派に使用できるが、この範囲内では放電容量が気相成長炭素繊維の理論値より大きい。さらに好ましい範囲は使用する電解質によって異なるが、電解質が LiPF_6 主体異の場合は $2\sim 12$ 重量%、電解質が LiClO_4 を主体とする場合は $4\sim 20$ 重量%のカーボンブラックを使用するのが好ましい。ここでの重量比率は全炭素中の割合をしめし、電極材料としては他に結着材を含む。

【0005】電極の製造に当たって、上記混合物を 15% 以下の結着材としての樹脂と混合して成形する。樹脂としてはポリビニリデンフロライド、フッ素化ポリエチレン類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなど、反応性基を持たない熱可塑性樹脂を使用する。混合は粒状の樹脂にあっては三者をニーダや自動乳鉢などの高せん断性攪拌器で混合し、溶剤を使用する場合は樹脂溶液を高せん断攪拌器で混合し、集電材としてのニッケルメッシュに塗ったり乗せたりし、必要により軽くホットプレスして仕上げる。この時プレス圧を 50 kg/cm 以上の高圧とすることも可能である。電池組立前には十分乾燥して水分や溶剤を除去しておくことが好ましい。樹脂その他の添加物はその目的を達成できる範囲でできるだけ少ないことが好ましい。

【0006】電池の正極としては非水リチウムイオン二次電池用として公知の各種の材料が使用可能である。 MnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}$

4、 α - V_2O_5 、 TiS_2 、 Li_xCoO_2 などを公知の方法で好適に使用できる。電池における電解質としては $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsO_6$ 、 $LiBF_4$ 、トリフロロメタスルホン酸リチウムなどを挙げることができる。電解質の溶剤中の濃度は0.2~5.0mol./リットルの範囲が好ましい。カーボンプラックの添加効果は、電解質として $LiPF_6$ を使用する時が特に大きい。

【0007】溶媒としてはプロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリル、酢酸メチル、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、デメトキシエタン、ジオキソラン、2-メチルジオキソラン、4-メチルジオキソラン、蟻酸メチルなどを単独または混合して使用できる。気相成長炭素繊維の黒鉛化度の高いものでは、プロピレンカーボネートの単独使用は溶剤の分解が起こって、クーロン効率を低下させることがあるのであまり好ましくはない。溶液は酸素や水分を含有していることは好ましくなく、できるだけ精製しておく必要があることは知られている通りである。

【0008】電池の組立は公知の方法をそのまま利用できる。実施例ではいわゆる3電極法により本発明の効果を説明したが、公知の方法により、ボタン型電池、コイン型電池、単1~単5の円筒形電池、積層型電池に組み上げることができる。充電および放電によりガスを発生することがないので、空気や水分のシールさえ完全であれば、容易に高エネルギー密度の二次電池とすることができる。

*【0009】

【実施例】

(実施例1) ポリビニリデンフロライド(PVDF; 呉羽化学(株)製のKF#1000) 0.05gを正確に計り取り、瑪瑙乳鉢に入れ、それに1-メチル-2-ピロリドン(NMP) 0.5ccをシリンジで計り取って加えて完全に溶解した。アセチレンブラック(電気化学工業(株)製デンカブラック^R) 0.05gを正確に計り取り、上記乳鉢に添加して十分に混練し、ペースト状とした。別に流動法で製造した気相成長炭素繊維を2800℃で黒鉛化し($d_{002}=0.336nm$)、その後粉碎した平直径2.1 μm 、平均長約20 μm のもの0.9gを正確に計りとりて上記ペースト状物にさらに加えて十分に混合した。一方十分にアセトンで洗浄した10×40mmのニッケルメッシュ上に上記混合ペーストを10×10mmの範囲に塗布し、100℃で2時間真空乾燥した。このようにして得られた電極を作用極として、酸素と水分を十分に除去したアルゴンガス下のグローブボックス内でルギン管を使用して3電極セルを組んだ。対極と参照極には10×40×2mmの金属リチウムを、電解液には濃度1mol./リットルで $LiPF_6$ をエチレンカーボネートとジエチルカーボネート1対1混合溶媒に溶解して使用した。各極を充放電装置に接続し、電圧が一定になるまで放置し、その後作用極と参照極の電位差が0~2.5Vの間で、電流密度25mAhr/gで充放電を繰り返した。その結果を第1表に示す。

*【表1】

サイクル数	充電量	放電量	クーロン効率
1	716mAh/g	485mAh/g	68%
2	531	468	88
3	515	468	91
4	508	468	92

【0010】(比較例1) 実施例1においてPVDFを0.1g、NMP 0.5ccとし、アセチレンブラックを使用しない以外は全く同様にして3電極セルを組んで

40 電池特性を測定した。その結果を第2表に示す。

【表2】

サイクル数	充電量	放電量	クーロン効率
1	429 mAH/g	316 mAH/g	74%
2	338	303	90
3	318	295	93
4	310	293	95

【0011】（比較例2）実施例1においてPVDF 0.33g、アセチレンブラック0.66g、NMP 0.25ccとし、炭素繊維を使用しなかった以外は全*

*く同様にして3電極セルを組んで電池特性を測定した。結果を第3表に示す。

【表3】

サイクル数	充電量	放電量	クーロン効率
1	513 mAH/g	155 mAH/g	30%
2	205	148	72

【0012】（実施例2）実施例1においてアセチレンブラックと黒鉛化された気相成長炭素繊維の比率を変更した以外は全く同様にして、0～2.5Vの充放電を繰り返した。放電容量が安定する3サイクル目の放電容量とアセチレンブラック比率との関係を第1図に示す。ここで理論充電容量1は炭素が全て黒鉛であるとみなした時の理論充電容量であり、理論充電容量2は上記でアセチレンブラックの充電容量を0とした時の理論充電容量である。アセチレンブラックの量が増加するにしたがって理論放電容量2は低下するが、実測放電容量はアセチレンブラック2～13%では理論充電容量2を上まわっており、2～12%で理論充電容量1を上まわっていることがわかる。

【0013】（実施例3）実施例1において電解質をLiClO₄に変更し、アセチレンブラックと黒鉛化された気相成長炭素繊維の比率を変更させた以外は全く同様にして、0～2.5Vの充放電を繰り返した。3サイク

ル目の放電容量とアセチレンブラック比率との関係を第2図に示す。これよりアセチレンブラック4%以上で各理論充容量を上まわった放電容量を得られることが明らかである。

【0014】

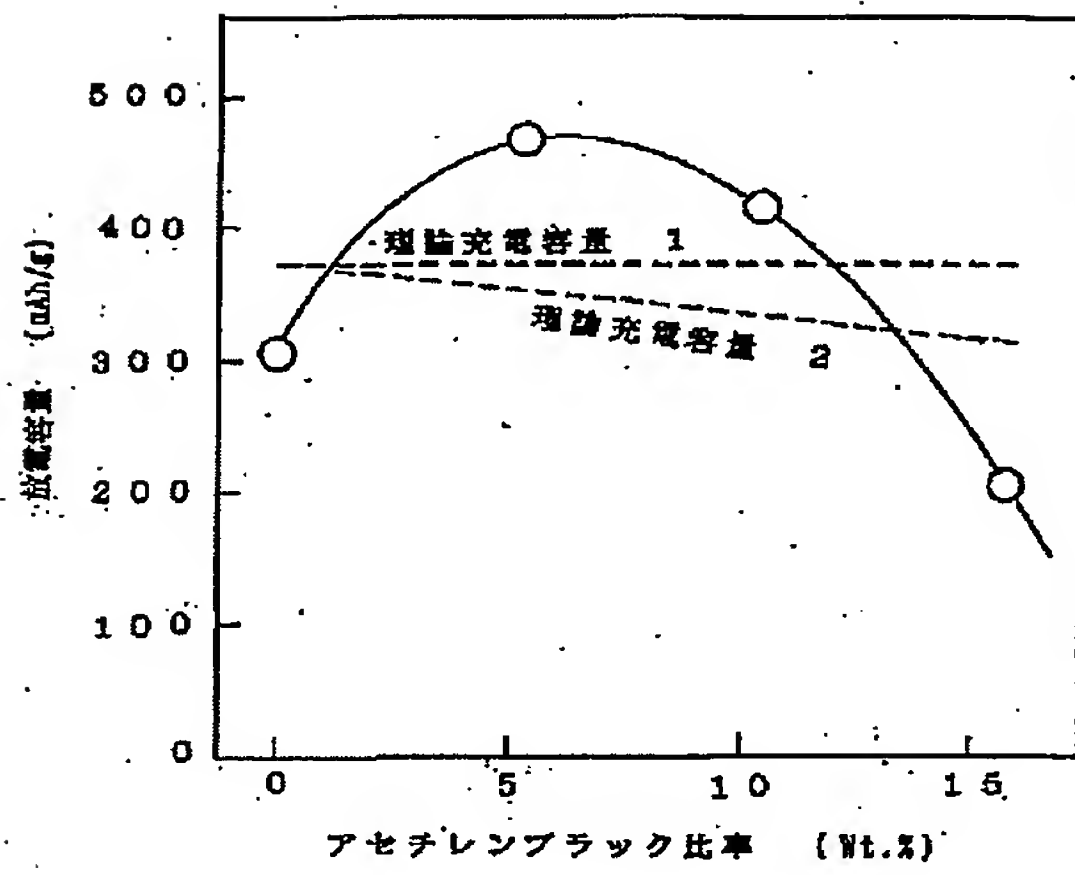
【効果】実施例と比較例から明かなように、炭素成分それぞれ単独では気相成長炭素繊維の放電容量がやや高く、カーブブラックのそれは非常に低い。気相成長炭素繊維の一部をカーブブラックに置き換えることにより、放電容量が加重平均的に減少するのではなく逆に増加し、気相成長炭素繊維単独時の理論充電容量を越えた放電容量値が得られるという効果が見いだされた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2における放電容量とアセチレンブラック比率の関係を示す図である。

【図2】実施例3における放電容量とアセチレンブラック比率の関係を示す図である。

【図1】



【図2】

